

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030126

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl. C08F297/04
C08L 53/02
C08L 95/00
// (C08L 95/00
C08L 53:02)

(21)Application number : 2000-214349

(71)Applicant : JAPAN ELASTOMER CO LTD

(22)Date of filing : 14.07.2000

(72)Inventor : TODA KEIICHI
NAKAMICHI YUKINORI

(54) BLOCK COPOLYMER FOR MODIFYING ASPHALT, AND ASPHALT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an asphalt composition having a high softening point and excellent extensibility, excellent in the balance between physical properties, such as mechanical strengths, and processability and excellent in storage stability.

SOLUTION: A composition used for modifying an asphalt is a block copolymer composition (C) consisting of 100-20 wt.% block copolymer (A) which consists of polymer blocks comprising mainly at least two aromatic monoalkenyl compounds and polymer blocks comprising mainly at least one conjugated diene and 0-80 wt.% block copolymer (B) which consists of polymer blocks comprising mainly one aromatic monoalkenyl compound and polymer blocks comprising mainly one conjugated diene and of which the molecular weight is 1/3 to 2/3 of that of the block copolymer A, wherein (1) the molecular weight distribution of polymer blocks comprising mainly aromatic monoalkenyl compounds, in terms of the ratio of the height (H) of a peak to the half width (W) i.e., (H/W) on the chromatogram obtained by GPC, is 5 to 20, (2) the content (BS) of polymer blocks comprising mainly aromatic monoalkenyl compounds is 10-48 wt.%, and (3) the weight-average molecular weight (Mw) is 100,000 to 500,000.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30126

(P2002-30126A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 297/04		C 0 8 F 297/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02	4 J 0 2 6
95/00		95/00	
// (C 0 8 L 95/00		(C 0 8 L 95/00	
53: 02)		53: 02)	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-214349(P2000-214349)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000228109

日本エラストマー株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号

(72) 発明者 戸田 圭一

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本エラストマー株式会社内

(72) 発明者 仲道 幸則

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本エラストマー株式会社内

(74) 代理人 100095902

弁理士 伊藤 穰 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アスファルト改質用ブロック共重合体、及びアスファルト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い軟化点、優れた伸度を有し、機械的強度等の物性と加工性とのバランスに優れ、貯蔵安定性に優れたアスファルト組成物の提供。

【解決手段】 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体 (A) が100~20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体 (A) の1/3~2/3に相当するブロック共重合体 (B) が0~80重量%よりなるブロック共重合体組成物 (C) において、①モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ (H) と半値幅 (W) の比 (H/W) で5~20であり、②モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量 (BS) が10重量%以上、48重量%未満であり、③重量平均分子量 (Mw) が10万から50万であるブロック共重合体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体(A)が100～20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体(A)の $1/3 \sim 2/3$ に相当するブロック共重合体(B)が0～80重量%よりなるブロック共重合体組成物(C)において、

(1) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で5～20であり、(2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)が10重量%以上48重量%未満であり、且つ(3) 重量平均分子量(Mw)が10万～50万である、ことを特徴とするブロック共重合体組成物。

【請求項2】 (1) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量(TS-BS)が2～30重量%であることを特徴とする、請求項1記載のブロック共重合体組成物。

【請求項3】 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共重合体(A)が98～20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体(A)の $1/3 \sim 2/3$ に相当するブロック共重合体(B)が2～80重量%よりなるブロック共重合体組成物(C)において、

(1) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で5～20であり、(2) モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)が10重量%以上48重量%未満であり、且つ(3) 重量平均分子量(Mw)が10万～50万である、ことを特徴とするブロック共重合体組成物。

【請求項4】 (1) 全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)が10～50重量%、(2) ブロックスチレンのピーク分子量が5000～50、000、(3) ビニル含量が8%～70%、(4) 静的熱機械分析(TMA)で測定したブロック共重合体の軟化温度が、80℃～130℃であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のブロック共重合体組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のブロック共重合体が2～30重量部とアスファルトが70～9

8重量部とからなることを特徴とする、アスファルト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、モノアルケニル芳香族化合物-共役ジエン-ブロック共重合体組成物に関するものである。特に、本発明は、特定の構造を有するアスファルト改質用のブロック共重合体組成物、及びこのブロック共重合体組成物を改質剤とする、高い軟化点、優れた伸度を有し、さらに機械的強度などの物性と加工性とのバランスに優れ、さらには貯蔵安定性に優れたアスファルト組成物、例えば排水舗装用に適したアスファルト組成物を提供する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アスファルト組成物は、道路舗装、防水シート、遮音シート、ルーフィング等の用途に広く使用されている。その際、アスファルトに種々のポリマーを添加して、その性質を改良しようとする試みが多くなされている。そのポリマーの具体例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、ゴムラテックス、ブタジエンとビニル芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体等が使用されている。しかしながら、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体の場合は、アスファルト組成物の低温特性が劣り、冬場のひび割れ等が発生して好ましくない。また、伸度特性も劣り、そのために粘結力(テナシティー)も劣ることから、特に道路舗装の場合には骨材の把握特性に劣る。また、ゴムラテックスの場合は、ラテックス中の水を蒸発させるために、余分な加熱が必要であるなどの経済的或いはプロセス上の問題がある。

【0003】 また近年、道路通行車両の増大、或いは高速化といった事情に伴って、重交通路や高速路のためにより優れた強度、耐摩耗性の保持という要求があり、さらには排水性改良や騒音低減化を目的として、空隙率の高い舗装道路を施工するために高性能のアスファルト組成物(排水舗装用アスファルトバインダー)の要求も高まり、より高い軟化点やタフネス、テナシティーなどの機械的強度が必要とされている。さらには、石油精製における精製度向上に伴うストレートアスファルトの品質低下によるアスファルト組成物の性能低下、さらにはアスファルト組成物の長期保存による貯蔵時の安定性などいくつかの新たな問題が出てきた。貯蔵時の安定性とは、その性能、例えば軟化点が全体に低下したり、また上層と下層でその性能に差が出る相分離等の現象が見られるということである。このような現象は、これまで解決されておらず、大きな問題になっている。

【0004】 これらの問題を解決するために、例えば上記ブロック共重合体の分子量を上げることにより改良することが試みられた。しかし、単純に分子量を上げるだ

10

20

30

40

50

けでは、機械強度は改良されるものの、溶融粘度が高くなり、道路舗装等の加工性が著しく犠牲になる等の問題があった。また貯蔵安定性については分子量を上げると大幅に安定性が低下し、まったく改善の効果は見られない。より高い軟化点を持ったより高性能のアスファルト組成物として、或る特定の分子構造を持つブロック共重合体を添加したアスファルト組成物が提案されている（特開平6-041439号公報）。

【0005】この組成物は、高い軟化点と針入度、伸度、優れた耐寒性能、加工性を合わせ持つ組成物であったが、やはり貯蔵安定性については改善されず、貯蔵安定性が必要となる用途には使用できない。このように、従来の各ポリマーを添加したアスファルト組成物は、その特性として必要な高い軟化点、針入度、伸度や、加工性との高度なバランスを同時に満足し、さらに優れた貯蔵安定性を持ったものは存在せず、このようなアスファルト組成物の強い要求がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のアスファルト組成物が有する課題を解決し、高い軟化点と伸度、機械的強度等の物性と、加工性との高度なバランスに優れ、なおかつ、優れた貯蔵安定性を持ったアスファルト組成物、及びこのアスファルト組成物を提供するためのアスファルト改質剤としてのブロック共重合体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の性能を有するアスファルト組成物を開発するために、鋭意検討を重ねた結果、或る非常に限定された特定の範囲の構造を有するアルケニル芳香族化合物と共役ジエンとのブロック共重合体が、特定された範囲で含有されてなるアスファルト組成物により非常に優れた性能を示し、本目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は；

① 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共量合体（A）が100～20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体（A）の1/3～2/3に相当するブロック共重合体（B）が0～80重量%よりなるブロック共重合体組成物（C）において、（I）モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ（H）と半値幅（W）の比（H/W）で5～20であり、（2）モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量（BS）が10重量%以上48重量%未満であり、且つ（3）重量平均分子量（Mw）が10万～50万である、ブロック共重合体組成物を提

供する。また、

② （I）全結合アルケニル芳香族化合物の含有量（TS）からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量（BS）を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量（TS-BS）が2～30重量%である点にも特徴を有する。また、

【0008】③ 少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなるブロック共量合体（A）が98～20重量%と、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックよりなり、その分子量がブロック共重合体（A）の1/3～2/3に相当するブロック共重合体（B）が2～80重量%よりなるブロック共重合体組成物（C）において、

（I）モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ（H）と半値幅（W）の比（H/W）で5～20であり、（2）モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量（BS）が10重量%以上48重量%未満であり、且つ（3）重量平均分子量（Mw）が10万～50万である、ブロック共重合体組成物を提供する。また、

④ （I）全結合アルケニル芳香族化合物の含有量（TS）が10～50重量%、（2）ブロックスチレンのピーク分子量が5000～50、000、（3）ビニル含量が8%～70%、（4）静的熱機械分析（TMA）で測定したブロック共重合体の軟化温度が、80℃～130℃である、①～③のいずれかに記載のブロック共重合体組成物を提供する。また、

⑤ ①～④のいずれかに記載のブロック共量合体が2～30重量部とアスファルトが70～98重量部とからなる、アスファルト組成物を提供する。

【0009】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明を構成する（A）成分は、少なくとも2個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体である。モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノアルケニル芳香族化合物を50重量%以上含有する、実質的にモノアルケニル芳香族化合物を主成分とする重合体ブロックである。また、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンを50重量%以上含有する、実質的に共役ジエンを主成分とする重合体ブロックである。本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、α-メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレンなどの単体が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。これらの単体は、単独でも2種以上の併用でもよい。一方、共役ジエンとし

ては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1, 3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

【0010】また、本発明を構成する(B)成分は、1個のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、1個の共役ジエンを主体とする重合体ブロックとからなるブロック共重合体である。モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックとは、モノアルケニル芳香族化合物を50重量%以上含有する、実質的にモノアルケニル芳香族化合物を主成分とする重合体ブロックである。また、共役ジエンを主体とする重合体ブロックとは、共役ジエンを50重量%以上含有する、実質的に共役ジエンを主成分とする重合体ブロックである。モノアルケニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、第三級ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、1, 1-ジフェニルエチレンなどの単量体が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。一方、共役ジエンとしては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエンなどの単量体が挙げられ、中でも1, 3-ブタジエン及びイソプレンが好ましい。これらの単量体は、単独でも2種以上の併用でもよい。

【0011】(B)成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるピーク分子量は、(A)成分と同様にして測定されるピーク分子量の1/3~2/3の範囲である。この範囲外、即ち1/3未満の場合には、溶融粘度が低くなり加工性は優れるものの、凝集力や軟化点の点で劣り、また伸度も劣ったものとなる。また、2/3を越える場合、軟化点は高くなるものの、アスファルト組成物の溶融粘度が高くなって加工性の点で好ましくない。本発明の(B)成分は実質的に、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエンを主体とする重合体ブロックの2つのブロックからなっている。3つ以上のブロックが結合されていると、モノアルケニル芳香族化合物の凝集力が低下し目的の性能を発現しない。3つ以上のブロックが性能劣化を引き起こさない程度に、(例えば低分子量のブロックとして)結合しているのは構わない。

【0012】本発明のブロック共重合体組成物中における(A)成分の含有量は100~20重量%、(B)成分の含有量は0~80重量%である。(B)成分が80重量%を越えた場合、軟化点、タフテナ等が極端に低下する。好ましい範囲は(B)成分の含有量についていえば、60重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下

である。本発明のブロック共重合体組成物中における(A)成分の含有量は、場合により98~20重量%、(B)成分の含有量でいえば2~80重量%であるときに、特に(B)成分の効果が良好に発揮される。(B)成分の含有量が2%未満の場合、(B)成分の効果はあまり発現されず、また80重量%を越えた場合、軟化点、タフテナ等が低下する。好ましい範囲を(B)成分の含有量についていえば、5~60重量%、さらに好ましくは10~40重量%である。

【0013】本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布が、GPCで得られたクロマトグラムのピークの高さ(H)と半値幅(W)の比(H/W)で5~20である事が必要である。このH/Wが5未満の場合、分子量分布が広くなり該重合体ブロックの凝集力が十分に上がらず、軟化点やタフテナ等の性能が十分発揮されない。また、H/Wが20より大きい場合、分子量分布が狭くなり該重合体ブロックの凝集力が上がりすぎて、アスファルト等に対する溶解速度が遅くなった、溶解後の品質の安定が十分でなくなる場合がある。望ましいH/Wの値は7~19、さらに望ましくは9~17である。本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)は10重量%以上、48重量%未満である事が必要である。BSが10重量%未満の場合、モノアルケニル芳香族化合物重合体ブロックの凝集力が十分に得られず、軟化点やタフネス・テナシティが不足する場合がある。また、BSが48重量%以上の場合、アスファルト組成物にした時に相分離や軟化点の経時変化が起こる場合がある。より好ましい範囲は13~45重量%、さらに好ましくは15~40重量%である。

【0014】本発明中のブロック共重合体組成物の分子量は、重量平均分子量で10万~50万であることが必要である。10万より低い場合はアスファルト組成物の軟化点、タフテナなどの性能が不十分になり、また50万よりも高い場合はブロック共重合体のアスファルトへの溶解性が劣る。好ましい範囲は12万~50万、さらに好ましくは14万~30万である。本発明のブロック共重合体中におけるモノアルケニル芳香族炭化水素の含有量は10~50%である事が望ましい。モノアルケニル芳香族炭化水素の含有量が10%未満の場合、モノアルケニル芳香族炭化水素重合体ブロックの凝集力が不足し、タフネス・テナシティ等の機械強度に劣る。また、50%を越える場合は、貯蔵安定性が大幅に悪くなり望ましくない。また、アスファルト配合物を製造する際に、アスファルト中への溶解分散時間が長くなり、加工性が困難となって望ましくない。さらには、アスファルト配合物の低温特性が悪化し、望ましくない。好ましい範囲は、モノアルケニル芳香族炭化水素が15~45

重量%、さらに好ましくは20～40重量%である。

【0015】本発明のブロック共重合体中における全結合アルケニル芳香族化合物の含有量(TS)からモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含有量(BS)を差し引いたアルケニル芳香族化合物の含有量(TS-B S)が2～30重量%である事が望ましい。(TS-B S)が2重量%よりも低い場合、貯蔵安定性が十分でない。また、(TS-B S)が30重量%よりも多い場合、軟化点やタフテナなどの改質効果が十分でなくなる。望ましくは3～20重量%、さらに望ましくは5～18重量%である。

【0016】本発明のブロック共重合体中には、モノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖を全アルケニル芳香族化合物中の3～40重量%の割合で含有していると好ましい。3重量%未満では本発明の目的である貯蔵安定性の効果が十分満足するまでには期待できない。また、40重量%よりも多い場合には、軟化点などの性能が低下する傾向にある。望ましい範囲は、5～35%、さらに望ましくは9～30%である。この、モノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成される。例えば、共役ジエンを主体とするブロックを重合する際に、共役ジエンを反応容器に仕込んだ後、徐々にモノアルケニル芳香族化合物を添加していくか、又は場合によりランダム化剤の存在下、共役ジエンとアルケニル芳香族化合物を同時に反応容器に仕込み、場合によりさらに共役ジエンを追添しながら、重合することにより、共役ジエンを主体とするブロック重合体ブロックに、モノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖が形成される。

【0017】本発明中のブロック共重合体(A)の、モノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックのピーク分子量は、5,000～50,000であることが望ましい。5,000より低い場合はアスファルト組成物の軟化点、タフテナなどの性能が不十分になり、また50,000よりも高い場合はブロック共重合体のアスファルトへの溶解性、さらには貯蔵時の安定性が劣る。好ましい範囲は7,000～40,000、さらに好ましくは9,000～30,000である。

【0018】また、本発明のブロック共重合体中における共役ジエン重合体ブロック中のビニル結合含有量は8重量%より大きく、70重量%以下である。ビニル結合含有率が70重量%を越えると、ブロック共重合体の熱安定性は劣り好ましくないし、また、アスファルト組成物の低温特性も劣ったものとなる。また、8重量%未満では軟化点が劣り好ましくない。好ましい範囲は、ビニル結合含有率が15～60重量%、より好ましくは20～50重量%である。

【0019】更に、本発明のブロック共重合体組成物の

静的熱機械試験機(TMA)で計られる軟化温度は80～130℃であることが望ましい。軟化温度が80℃未満の場合、凝集力に乏しく、アスファルト組成物の高い軟化点が発現せず、またタフネス・テナシティーにも劣る。一方、軟化温度が130℃を越える場合、アスファルト組成物の溶融粘度が高くなりすぎ、アスファルトとの分散相溶性が悪くなって、好ましい物性効果を発現できない。好ましい範囲は85～125℃、さらに好ましくは90～120℃である。

【0020】本発明は、アスファルト改質用のブロック共重合体組成物及び、これを用いて改質したアスファルト組成物を開示しているが、このとき成分(A)成分及び(B)よりなるアスファルト改質用ブロック共重合体が2～15重量部とアスファルト85～97重量部とが含有される場合に、アスファルト組成物の効果が有効に発現される。アスファルト組成物中における共重合体の配合量が2重量部未満の場合は、満足なアスファルト改質効果を得ることができない。また、15重量部を越えて配合した場合、アスファルト組成物の溶融粘度が高くなって、加工性が損なわれるばかりか、経済的にも不利である。より好ましくは、共重合体が4～12重量部、アスファルトが88～96重量部配合されてなる場合である。

【0021】本発明で使用するアスファルトは、特に制限されるものでなく、慣用されているアスファルト、例えば、ストレートアスファルト、(セミ)ブローンアスファルト及びこれらの混合物などが挙げられる。好適には、針入度40～120のストレートアスファルト、針入度10～30のブローンアスファルト及びこれらの混合物が挙げられる。

【0022】本発明を構成する(A)成分は、例えば不活性化炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させてスチレン重合体ブロックを形成し、次いで、ブタジエンを重合させブタジエン重合体ブロックを形成し、又は場合によりブタジエンを重合させながらスチレンを徐々に添加していき重合させる方法；またはブタジエン/スチレンの混合物を重合させる方法；場合により極性化合物存在下で行う前記方法；場合により共役ジエンを追添する前記方法等によりブタジエンスチレン共重合体ブロックを形成し、さらに再度スチレンを重合させ、場合により、さらに上記操作を繰り返すことにより得られる。このとき、GPCにおけるピーク分子量が、標準ポリスチレン換算で5万～50万の範囲になるように、有機リチウム化合物量を制御し調製される。ブタジエンスチレン共重合体ブロックを形成する場合、上記に方法によりモノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成される。

【0023】また、場合により本発明を構成する(B)

成分は、例えば不活性炭化水素溶媒中で、有機リチウム化合物を重合開始剤としてスチレンを重合させてスチレン重合体ブロックを形成し、次いで、ブタジエンを重合させブタジエン重合体ブロックを形成し、又は場合によりブタジエンを重合させながらスチレンを徐々に添加していき重合させる方法；またはブタジエン／スチレンの混合物を重合させる方法；場合により極性化合物存在下で行う前記方法；場合により共役ジエンを追添する前記方法等によりブタジエンスチレン共重合体ブロックを形成し、さらに再度スチレンを重合させ、場合により、さらに上記操作を繰り返すことにより得られる。このときGPCにおけるピーク分子量が（Ａ）成分のピーク分子量の1/3～2/3倍の範囲になるように、有機リチウム化合物量を制御し調製される。ブタジエンスチレン共重合体ブロックを形成する場合、上記に方法によりモノマー単位で1～8個連なったアルケニル芳香族化合物のモノマー連鎖は、実質的に共役ジエンを主体とするブロック中に形成される。

【0024】（Ａ）成分及び（Ｂ）成分は、反応終了後、水、アルコール、酸などを添加して活性種を失活させ、場合により各成分の溶液を所定の組成でブレンドした後、例えばスチームストリッピングなどを行って得ることができる。本発明を構成する（Ａ）成分および

（Ｂ）成分からなるブロック共重合体は、上記とは別の手法によっても得ることができる。即ち、上記と同様な手法で、（Ｂ）成分を重合した後重合系内に、適当なカップリング剤を有機リチウム化合物に対して、所定量添加することにより得られる共重合体生成物を（Ａ）成分とし、同一反応系内で所期の組成物を得る。この手法を用いると、（Ａ）成分のピーク分子量は（Ｂ）成分のピーク分子量の整数倍に限定されるが、上記の方法に比べ工業的に有利である。

【0025】カップリング剤としては、好ましくは2官能性カップリング剤が使用される。そのようなものとしては、例えばジクロルジメチルシラン、フェニルメチルジクロロシランのようなハロゲン化ケイ素化合物；ジメチルジメトキシシランのようなアルコキシケイ素化合物；ジクロルジメチルスズのようなスズ化合物；安息香酸メチルのようなエステル化合物；ジビニルベンゼンなどのようなビニルアレン類；そして2官能性のエポキシ化合物などがある。

【0026】本発明を構成するブロック共重合体組成物中のモノアルケニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの分子量分布は、いくつかの方法により制御する事ができる。例えば、重合触媒をゆっくりと添加して重合を開始することにより分子量分布を広げる方法；重合容器の攪拌機回転数を変えることにより制御する方法；重合触媒の解離速度を遅くすることにより分子量分布を広げる方法などがある。一般に、有機リチウム触媒は非極性溶媒中では会合しており、重合開始反応はこの会合

の解離速度が律速となる場合がある。これは、例えば会合が強いノルマルブチルリチウムをシクロヘキサン中で重合触媒として使用した場合であり、このような状況下で極性化合物を微量添加し会合度および解離速度を制御することによりブロックの分子量分布を制御することができる。

【0027】また、ブロック共重合体（Ａ）、及び（Ｂ）中の共役ジエンを主体とするブロックを重合する際に、ランダム化剤として極性化合物を添加することにより共役ジエンブロック中のモノアルケニル芳香族化合物のランダム性を調整する事が可能である。例えば、エーテル類や第三級アミン類など、具体的にはエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどが、好ましくはテトラヒドロフランやN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンを使用することが出来る。そのような極性化合物は、例えば有機リチウム化合物を開始剤として重合体を得る際に、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタンなどの不活性炭化水素溶媒中に少量添加させることにより、使用することが出来る。また、ブタジエン／スチレン混合物のかわりに、スチレンをまず仕込み、ブタジエンを徐々に添加する方法により、ブタジエンとスチレンのランダム性を調整することも可能である。

【0028】さらに、ビニル結合含有量は、例えば有機リチウム化合物を開始剤として重合体を得る際に、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、オクタンなどの不活性炭化水素溶媒中にエーテル類や第三級アミン類などの極性化合物、例えばエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、 α -メトキシテトラヒドロフラン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなど、好ましくはテトラヒドロフランやN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンなどを使用することにより調整が出来る。

【0029】本発明の組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤などの安定剤を添加することもできる。該安定剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 4-ビス〔(オクチルチオ)メチル〕-0-クレゾール、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルペンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-tert-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレートなどのヒンダードフェノール系酸化防止剤；

【0030】ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトールテトラキス(β-ラウリルチオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤; トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトなどのリン系酸化防止剤などを挙げることができる。また、光安定剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ペンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-tert-ブチルフェニル)ペンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロペンゾトリアゾールなどのペンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシ-4-メトキシペンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あるいはヒンダードアミン系光安定剤などを挙げることができる。

【0031】上記安定剤以外に、本発明の組成物には、必要により従来アスファルト組成物に慣用されている各種添加剤、例えばシリカ、タルク、炭酸カルシウム、鉱物質粉末、ガラス繊維などの充填剤や補強剤、鉱物質の骨材、顔料あるいはパラフィン系、ナフテン系及びアロマ系のプロセスオイルなどの軟化剤、クマロンインデン樹脂、テルペン樹脂などの粘着付与性樹脂、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤、アタクチックポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体などのポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂; 天然ゴム; ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、ポリペンテナマーゴム、及び本発明以外のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体などの合成ゴムを添加しても良い。

【0032】特に、道路舗装用として用いられる場合には、通常該アスファルト組成物は、鉱物質の石、砂、スラグなどの骨材と混合して使用される。本発明のアスファルト組成物を混合する方法は時に限定されるものでなく、所望により前記の各種添加剤を、例えばローラー、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機などにより加熱溶融混練することにより調製することができる。

【0033】

【作用】本発明の組成物により達成される効果は、優れた性能を持つアスファルト組成物を提供するにあたり、特にアスファルト組成物の貯蔵安定性と、溶解性、諸特性のバランスを大幅に改善した点にある。従来のアスファルト組成物の諸特性は、昨今の要求、即ち交通量の増大にともなう耐久性向上や空隙率を大きくする排水性・騒音吸収性の付与などに対しては十分ではなかった。また、上記の耐久性や空隙率向上のための改良を加えたものもあるが、これらは貯蔵安定性が悪く問題となってい

た。例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体において分子量を上げたり、スチレンブロック中のスチレン含量上げてスチレンブロックの凝集力を上げたりする事により、耐久性や初期の物理性能は改善される。しかし、いずれもブロック共重合体とアスファルトとの相溶性が低下し貯蔵安定性は大幅に悪くなる。また、分子量やスチレン含量を下げると、逆に貯蔵安定性は改善されるが耐久性や初期の物理性能が不十分であった。これらのバランスを取ることも試みられたが満足のいく結果は得られなかった。本発明による大きな作用は、耐久性や初期の物理性能と、貯蔵安定性という2者の相反する要求性能のバランスを大幅に改良させ、2者の要求を同時に満足させた事にある。

【0034】以下、実施例によって本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものでない。なお、各種測定は下記の方法に従った。

(A) ブロック共重合体組成物の物性測定;

(i) 全スチレン含量: 紫外線分光光度計(日立UV200)を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

(ii) ブロックスチレン含量: 四酸化オスミウムとtert-ブチルハイドロパーオキシドによる酸化分解法〔「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス」第1巻、第429頁(1946年)に記載〕に従ってスチレン重合体ブロック(ブロックスチレン、BS)を得た。スチレン重合体ブロックの含量の測定は、紫外線分光光度計(日立UV 200)を用いて、262nmの吸収強度より算出した。

(iii) ブタジエンブロック部のビニル含量: 赤外線分光光度計(パーキンエルマー製モデル1710)を用いて測定し、ハンブトン法〔「Analytical Chem.」、21、943(1943)〕に記載により測定した。

(iv) 静的熱機械分析: 熱機械分析装置(島津製作所(株)製、TMA-40)を使用し、ブロック共重合体を2mm厚に圧縮成形したシートをピン径0.5φmmの円柱状先端を持つ石英棒を検出棒に用いて、針入度法によって温度変化を測定し、針入度が急激に変化する温度を外押して求め、図1に示すように軟化温度とした(荷重10g、昇温速度5℃/分)。

【0035】(v) ピーク分子量、及び(A)成分と(B)成分の組成比: GPC〔装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、デュポン製のZORBAX PSM1000-Sを2本とPSM 60-Sの計3本の組合せである。溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃、流速0.7ml/分、試料濃度0.1重量%、注入量50μlである〕のクロマトグラムより、ピーク分子量及び組成比を求めた。組成比はクロマトグラムの面積比より計算した。各成分が完全に分離できる場合はそれぞれの面積比を組成比とした。二つのピークが重なって谷を持つ場合、谷の部分の底、即ちクロマト曲線の極小値で切り分け、面積比を組成比とした。片方のピークがショルダー

になる場合、即ちクロマト曲線が極小値を持たない場合、クロマト曲線の変曲点で切り、面積比を組成比とした。

【0036】(vi) スチレン連鎖：スチレン連鎖は、農工大田中教授等によって開発されたオゾン分解による方法（高分子学会予稿集、第29巻7号2055ページ）に準拠して測定を行った。

(vii) スチレン重合体ブロックのピーク分子量、及びH/W：スチレン重合体ブロックのピーク分子量は、ブロックスチレン含量(ii)により得られたサンプルを、GPC〔装置は、ウォーターズ製であり、カラムは、昭和電工製のShodex K-803,802,801を各1本の組合せである。溶媒にはクロロホルムを用い、測定条件は、温度35℃、流速1.0ml/分、試料濃度0.05重量%、注入量100μlである〕を用いて測定した。また、得られたクロマトグラムより、横軸に分子量（対数表示）、縦軸に正規化した（クロマトグラム全体の面積を100とした）相対比でプロットして、ピークの高さをH、ピークの半値幅をWとして計算した。

【0037】(B) アスファルト組成物の物性測定：

(i) 溶融粘度：180℃でブルックフィールド型粘度計により測定した。

(ii) タフネス、テナシティ：舗装工事に関する試験方法*

化1

*（日本道路建設業協会編）に準じて測定した。

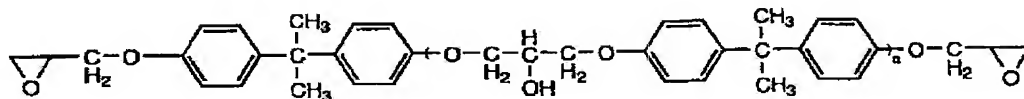
(iii) 伸度、進入度、軟化点：JIS-K 2207に準拠して測定した。

(iv) 相分離

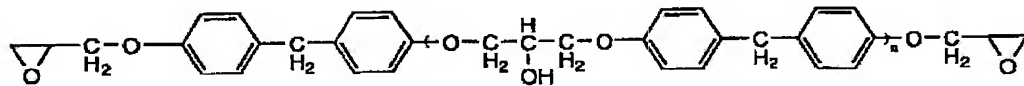
アスファルト組成物を、直径5.5cm、長さ13cmの円筒形の容器に入れて180℃×3日間放置した後の、上層部、下層部の軟化点を測定し、上下層の軟化点の温度差で評価した。

【0038】（実施例1）ジャケットと攪拌機の付いた10L容ステンレス製反応器を充分窒素置換した後、シクロヘキサン7000cc、スチレン（第1スチレンと称す）250gを仕込み、ジャケットに温水を温水して内容物を約70℃に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液（純分で1.4g）を添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン1.41g、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン0.7g添加後、ブタジエン（1,3-ブタジエン）700g、スチレン（第2スチレンと称す）50gを添加し重合を継続し、ブタジエンがほぼ完全に重合してから、下記化学構造（*1）を有するカップリング剤を添加し、カップリングさせた。

【化1】



*** 1



*** 2

（*1は上記 1、2の 50%/50% 混合物である。）

このカップリング剤添加後に、水0.4gを加えた。第1スチレンを仕込んだ直後より、この間、攪拌機によりブロックスチレンの分子量分布が所定の範囲になるように調整した条件で、系内を連続的に攪拌した。

【0039】この後、ブロック共重合体組成物の溶液を抜き出し、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1.9g、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト1.2gを添加し、得られた該溶液をスチームストリッピングすることにより溶媒を除去し、引き続き、熱ロール（120℃）により脱水乾燥して、ブロック共重合体を

得た。この操作の条件を表1にまとめた。このようにして得られたブロック共重合体組成物をGPCで測定し、低分子主成分を(B)、高分子主成分を(A)とした。その物性値を表2に示した。また、該重合体組成物6gとストレートアスファルト〔日本石油（株）製、ストアス60/80〕100gを、180℃で90分間溶融混練してアスファルト組成物を調製した。そのアスファルト組成物の特性を表3に示した。

【0040】（実施例2～8及び比較例1～7）実施例2～8及び比較例1～7は、表1に記載した条件以外

は、実施例1と同様の条件で行った。その結果、得られたブロック共重合体組成物の物性値を表2に示した。また、アスファルトは実施例1と同じものを用い、アスファルトの配合量、配合方法も実施例1と同等に行った。その結果を表3に示した。

【0041】（実施例9）

（ブロック共重合体成分（A）の製法）ジャケットと攪拌機の付いた10L容ステンレス製反応器を十分に窒素置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン（第1スチレンと称する）を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内容物を約70℃に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン、ブタジエン（1、3-ブタジエン）、スチレン（第2スチレンと称す）を所定量添加して重合を継続し、ブタジエンが完全に重合してから、再度、スチレン（第3スチレンと称する）を所定量添加して重合を続け、第3スチレンが完全に重合してから、水を加えて活性種を完全に失活させた。この間、攪拌機によりブロックスチレンの分子量分布が所定の範囲になるように調整した条件で、系内を連続的に攪拌した。この後、2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールとトリス（ノニルフェノール）ホスファイト（シクロヘキサン溶液）を添加した。この操作の条件を表1に示した。

【0042】（実施例10）

（ブロック共重合体成分（B）の製法）ジャケットと攪拌機の付いた10L容ステンレス製反応器を十分に窒素置換した後、所定量のシクロヘキサン、スチレン（第1スチレンと称する）を仕込み、ジャケットに温水を通水し、内容物を約70℃に設定した。この後、n-ブチルリチウムシクロヘキサン溶液を所定量添加し、第1スチレンの重合を開始した。第1スチレンが完全に重合してから、テトラヒドロフラン、N、N、N'、N'-テ

表 1

No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
ブチルリチウム添加量	0.119	0.119	0.119	0.119	0.119	0.130	0.065	0.158	0.238	0.119	—
第1スチレン	20	30	21	20	18	35	19	20	20	20	—
ブタジエン	70	70	70	70	70	60	70	70	70	70	—
第2スチレン	10	0	9	10	12	5	11	10	10	10	—
TMEDA	0.09	0.06	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.00	0.06	0.06	—
カップリング剤種	(*)	←	←	←	DMDAS	←	なし	DMDCS	—	—	—

No.	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ブチルリチウム添加量	0.119	0.121	0.117	0.119	0.155	0.155	0.100	0.126	0.158	0.290
第1スチレン	20	19	19	20	21	21	8	45	6	20
ブタジエン	70	80	60	70	69	69	92	45	70	70
第2スチレン	10	1	21	10	10	10	0	10	24	10
TMEDA	0.12	0.08	0.08	0.09	0.08	0.13	0.08	0.08	0.08	0.08
カップリング剤種	←	←	←	(*)	←	←	PMDCS	←	←	←

表 2

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BS分布	7.0	7.0	12.0	17.0	12.0	11.1	9.9	12.0	12.0	12.0	12.0
ビニル	41	30	39	39	40	39	40	10	30	30	30
TS	29.6	30.0	30.9	30.3	30.4	40.0	29.7	29.6	30.0	30.0	30.0
BS	19.9	30.0	21.0	19.7	18.0	35.0	19.3	19.9	20.0	20.0	20.0
TS-BS	9.7	0.0	9.9	10.6	12.4	5.0	10.4	9.7	10.0	10.0	10.0
BS分子量	15600	19000	17000	15500	13700	22300	9700	15800	16000	16000	16000
Mw	230	210	230	230	230	160	170	230	320	120	240
A%	20	27	20	20	30	30	0	20	0	100	30
B分子量/A分子量	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	—	—	1/2
TMA軟化温度	100.0	108.0	106.0	101.0	96.0	115.0	83.0	100.0	—	—	104.0

	実施例	実施例	実施例		比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
No.	12	13	14		1	2	3	4	5	6	7
BS分布	12.6	11.0	13.5		4.0	22.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
ビニル	50	40	45		41	39	75	40	40	40	40
TS	29.7	20.0	40.0		29.8	30.9	30.9	7.0	55.0	41.0	29.6
BS	20.3	19.5	19.3		19.9	21.0	21.0	7.0	45.0	6.0	20.0
TS-BS	9.4	0.5	20.7		9.7	9.9	9.9	0.0	10.0	35.0	9.6
BS分子量	16200	13800	16500		15700	17200	17500	4800	22900	2400	4400
Mw	230	230	230		230	230	230	500	230	230	80
A%	20	30	30		20	0	0	20	20	20	20
B分子量/A分子量	1/2	1/2	1/2		1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
TMA軟化温度	105.0	97.0	103.0		101.0	107.0	109.0	73.0	125.0	65.0	88.0

【0047】

* * 【表3】

表 3

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
180℃粘度	268	250	269	270	273	232	278	288	—	—	260
軟化点	84	88	85	82	85	87	79	75	—	—	85
針入度	54	50	54	53	53	55	52	45	—	—	55
15℃伸度	132	100	130	126	128	132	126	138	—	—	123
タフネス	269	270	264	258	278	380	239	200	—	—	259
テナシティー	182	180	177	174	194	278	154	110	—	—	181
相分離	5	9	6	8	6	11	3	12	—	—	6

	実施例	実施例	実施例		比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
No.	12	13	14		1	2	3	4	5	6	7
180℃粘度	266	255	279		269	278	268	195	278	302	190
軟化点	89	79	88		59	87	75	57	80	61	59
針入度	57	55	51		54	53	58	57	45	43	49
15℃伸度	162	116	131		150	132	180	103	135	91	102
タフネス	321	221	323		180	241	329	119	392	170	120
テナシティー	218	147	234		95	152	215	77	290	160	90
相分離	5	0	9		2	38	ゲル化	0	42	5	3

【0048】

【発明の効果】本発明のアスファルト組成物は、機械強度、軟化点、伸度、等の物性に優れ、かつ加工性にも優れた高度のバランスを有しており、且つ貯蔵安定性にも優れているので、道路舗装用はもちろん、防水シート、遮音シート、止水材などの用途に利用でき、その工業的

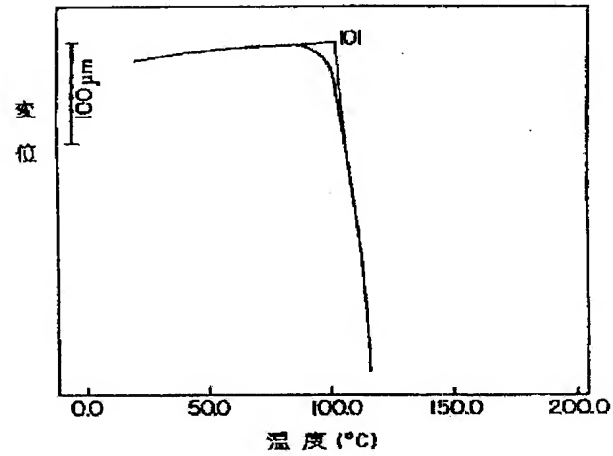
意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、静的熱機械分析による、本発明のプロック共重合体の軟化温度の1例を与える、温度変化と変位との関係を示すグラフである。

【図1】

図1



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 AG001 BP03X BP03Y FD010
 FD020 FD320 FD340 GL00
 4J026 HA06 HA26 HA32 HB06 HB15
 HB26 HB32 HC06 HC26 HC32
 HE01 HE02